

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-183441

⑤ Int.Cl.⁴
C 22 C 38/00
H 01 F 1/00
// F 25 B 21/00

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月16日

7217-4K

7354-5E

A-6634-3L

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 アモルファス磁気作動物質

⑮ 特 願 昭60-21915

⑯ 出 願 昭60(1985)2月8日

⑰ 発 明 者 深 道 和 明 仙台市山田自由ヶ丘33番26号
⑱ 出 願 人 新技術開発事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 中 村 尚

明 細 書

1 発明の名称

アモルファス磁気作動物質

2 特許請求の範囲

1 磁気モーメントが大きく、かつ、スピニングラス性を顕現し得るF₀基でアモルファス化元素を含有したアモルファス合金であって、その組成を、高温乃至低温に互る所望の磁気転移点を具備するように調整してなり、これを通常の電磁石を用いた弱磁場下での断熱消磁により、広作動温度領域において優れた磁気作動性をもたらすよう構成したことを特徴とするアモルファス磁気作動物質。

2 磁気モーメントが大きく、かつ、スピニングラス性を顕現し得るF₀基でアモルファス化元素を含有したアモルファス合金の組合わせ体であって、その各組成を、高温乃至低温に互り相異なる磁気転移点を連続的に具備するように調整してなり、これを通常の電磁石を用いた弱磁場下での断熱消磁により、広作動温度領域において優れた磁

気作動性をもたらすよう構成したことを特徴とするアモルファス磁気作動物質。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アモルファス合金からなる磁気作動物質に係り、より詳細には、アモルファス合金のスピニングラス性と磁気モーメントの大きさを併せて利用した優れた磁気作動性(例、磁気冷凍乃至冷却)を有するF₀基アモルファス磁気作動物質に関する。

(従来技術及び問題点)

従来、磁気作動物質としては、例えば、Dy₂Ti₂O₇、DyPO₄、Gd(OH)₃、Gd₂(SO₄)₃・8H₂Oなどの酸化物乃至酸基含有化合物が磁気冷凍材料として考えられており、ヘリウム液化温度近傍の超低温冷凍用に期待されている。

しかし、これらの化合物は、(1)磁性を担う元素(Dy、Gdなど)の1分子当りの含有量が少ないために、磁気冷凍効率が悪い、(2)そのキュリー温度乃至ネール温度が低く、高々10T(K)

BEST AVAILABLE COPY

程度であるために、室温等の高い温度からの冷凍は無理である。(3) これらの化合物はキュリー温度乃至ネール温度を有しており、その温度付近での単純冷凍のみが比較的効率がよいだけで、狭範囲での作動しか期待できない。(4) これらの物質は化合物であるために熱伝導が小さく、冷凍効率や冷凍出力を低下させる。(5) 磁気作動に当たっては、数テスラ～10テスラの如く強磁場を必要とし、近年開発されるようになった超伝導マグネットの出現の下でのみ磁気作動が可能である等々、各種の制約乃至欠点があった。

(発明の課題)

本発明は、前述の従来技術の有する制約乃至欠点を解消し、通常の電磁石を用いた弱磁場下での断熱消磁により極めて高い効率の磁気作動を可能とし、以ってMHD発電、核融合、エネルギー貯蔵などの超大型プラントへの適用から、リニアモータ、コンピュータ周辺機器などに至る幅広い分野への適用を可能にする新規で独創的な磁気作動物質を提供することを目的とするものである。

ΔS_m とその温度依存性の関係に依拠し、この ΔS_m はキュリー温度またはネール温度など磁気転移温度近傍で最大値を示す点に着目するに至り、アモルファス合金のスピングラスの性質を利用し、その磁気転移点の広域化に代えることによって、磁気作動温度の広域域化を図り得ることを見出した。加えて、前記 ΔS_m は物質の有する磁気モーメントに左右されることを利用し、アモルファス合金への着眼を契機に希土類金属を含有利用することにより、磁気作動温度の広域域化と ΔS_m の大きさを共に満たし得るとの知見を得た。

そして、かかる希土類金属を含むアモルファス合金は、外部磁場の強さに応じて特異な磁化温度依存性を有し、特に、第2図に示すように、弱磁場下においては原子のスピンが揃い易くて準安定状態を呈し(A)、これが消磁状態または極弱磁場下においてあたかも常磁性の如くスピンがバラバラになるスピングラス性(B)を顕現する点の利用を見出し、これにより希土類金属含有アモルファス合金の磁気作動が、従来の磁気作動物質にお

(発明の構成)

かゝる目的達成のため、本発明者は、まず、酸化物等々の従来の磁気作動物質の有する欠点をもたらず諸因について種々分析、検討を加えた。

その結果、作動温度を超低温冷凍の如く磁気作動目的に適合するようヘリウム液化温度近傍の超低温に設定し、この超低温域にキュリー温度またはネール温度など磁気転移温度を有するべく酸化物乃至酸素含有化合物の形態をとらざるを得なかった状況に鑑み、このような制約の下では、かかる化合物形態の磁気転移を厳しい条件下で利用することになり、延いてはその磁気作動物質としての特性が効率よく利用実現し得ないことを知見した。

そのため、本発明者は、磁気作動物質としてのその特性の利用を根本的に見直すことを想到し、磁気作動の基本的原理の解明に鋭意努めた。

その結果、磁気作動如何は、第1図に示すように、外部磁場による磁気エントロピーの度化量

ける強磁場付与と相反し、弱磁場を加える利用態様にて可能であることを知見するに至り、先に希土類金属含有アモルファス磁気作動物質を提案した(特願昭59-155562号)。

その後、本発明者は、前述の如く解明した前記磁気作動の基本的原理は大きな磁気モーメントを有する他のアモルファス合金にも拡大適用し得る可能性があり得るとの予測の下に、各種のアモルファス合金について更に鋭意検討を重ねた。

すなわち、先に提案した希土類金属含有アモルファス磁気作動物質は、希土類金属の有する磁気モーメントの大きさに着目して、これを含有するアモルファス合金を利用することにしたものであるが、同様に磁気モーメントの大きいアモルファス合金であれば、これを利用できる可能性が考えられる。例えば、Fe基、Co基、Ni基などのアモルファス合金が挙げられる。

しかし、単に磁気モーメントが大きいというだけでは、磁気作動物質が利用するアモルファス合金のスピングラス性の点で適切な材料とは云えな

い。そこで本発明者は、前記3d遷移金属元素、(Fe、Co、Ni)のうち、スピングラス性の観点からFeに着目し、アモルファスFe基合金について検討した。

すなわち、Fe基合金は温度と組成によって磁性の強い安定なbcc(体心立方格子)と磁性の弱い不安定なfcc(面心立方格子)の状態に変化する元素である。一方、従来磁性合金として製造されているFe基アモルファス合金は、添加元素(アモルファス化元素)を比較的多量に含有せしめ、常温で強い磁性を有する安定な状態の合金であり、逆にアモルファス化元素の添加量が少なくFe側のアモルファスFe基合金は、常温で磁性が弱く不安定なために顧みられなかった。このことはFeに比較的少ない量のアモルファス化元素を加えたFe基合金をアモルファス化すれば、磁性的に不安定なfcc鉄(Fe)に近くなることを意味しており、この不安定な状態こそ、スピングラス性をもたらすことができるとの知見を得たのである。

を含有したアモルファス合金の組合わせ体であって、その各組成を、高温乃至低温に互に相異なる磁気転移点を連続的に具備するように調整してなり、これを通常の電磁石を用いた弱磁場下での断熱消磁により、広作動温度領域において優れた磁気作動性をもたらすよう構成したことを特徴とするアモルファス磁気作動物質である。

以下に本発明を詳細に説明する。

第1図は、磁気作動物質を外部磁場H内におき、断熱消磁した際の外部磁場による磁気エントロピーの変化量 ΔS_m の温度依存性を示した説明図であり、同図(A)は本発明に係るアモルファス合金の場合、(B)は従来の酸化物の場合である。

従来の酸化物は、同図(B)に示すように、鋭いキュリー温度 T_c またはネール温度 T_n (通常、ヘリウム液化温度近傍)の一つの温度でしか効率的な磁気冷凍が期待できないのに対し、本発明においては、広範囲に分布する磁気転移点 T_m の領域で効率的な磁気作動が可能であり、その ΔS_m は、例えば、次式で表わすことができる。

事実、例えば、従来の如き $Fe_{0.9}Hf_{0.1}$ アモルファス合金に比べて、Hfの含有量を極少にした $Fe_{0.999}Hf_{0.001}$ アモルファス合金は、第8図に示すように、外部磁場の強さに応じて特異な磁化温度依存性を有していることが確認された。

以上のような知見に基づき、ここに本発明を完成したものである。

すなわち、本発明の要旨とするところは、次の点にある；

(1) 磁気モーメントが大きく、かつ、スピングラス性を顕現し得るFe基でアモルファス化元素を含有したアモルファス合金であって、その組成を、高温乃至低温に互に所望の磁気転移点を具備するように調整してなり、これを通常の電磁石を用いた弱磁場下での断熱消磁により、広作動温度領域において優れた磁気作動性をもたらすよう構成したことを特徴とするアモルファス磁気作動物質であり、また

(2) 磁気モーメントが大きく、かつ、スピングラス性を顕現し得るFe基でアモルファス化元素

$$\Delta S_m = R \log(2J + 1) \quad \dots \dots (1)$$

ここで、R：常数

J：原子の持つ角運動量

同図(A)において、スピングラスであるため、 T_0 以下では比較的弱い磁場でもスピンは揃い易いため、他の温度域よりも大きな ΔS_m を得ることができる。

この点、従来の酸化物では、同図(B)に示すように、キュリー温度 T_c またはネール温度 T_n よりも低い温度 T' を作動温度としていたが、 T_c または T_n 以下であっても熱擾乱のためにスピンは完全な平行状態ではなく、これを平行な配列に近づけるには通常の電磁石を用いた磁場では不可能であって、数テスラ～10テスラの如く超伝導マグネットを用いた強い外部磁場を必要としていたのである。しかも、得られる ΔS_m は、ヘリウム液化温度近傍での作動を狙ったため、 T_c または T_n よりかなり低い温度で作動させたことから、小さな値しか得られなかったのである。

本発明では、この ΔS_m が大きな値を有する作

動温度を広領域化せしめるためにアモルファス合金を利用したものであり、しかも、前述の如く、 ΔS_m の大きさがFe成分の有する磁気モーメント $M(\mu_B)$ の大きさに比例するという知見に基づいて、Fe基でアモルファス化元素を含むアモルファス合金を磁気作動物質とするものである。

磁気モーメント M は、次式

$$M = g \mu_B S J \quad \dots\dots (2)$$

ここで、 g ：スピン S と角運動量 J との

関係

μ_B ：ボーアマグネトン

で表わすことができる。

なお、本発明はFe基アモルファス合金の大きな磁気モーメントとスピングラス性に着目したもので、周知の溶融法(リボン法、アンビル法)やスパッタ法等、製造方法を問わない。

アモルファス化元素としては、C、B、Si、Al、Hf、Zr、Y、Sc、Laなど周知の元素でよく、それらを併わせてFeに含有せしめることもできる。含有量は少量であるのが好ましいが、

に変化させ、第1図(A)に示すような ΔS_m の温度依存性曲線における山が連続的に連なるようにすることができる。

また、更に本発明においては、Fe基アモルファス合金の弱磁場下での断熱消磁によるスピングラス性を利用するものである。

例えば、第2図に示す磁化温度依存性を用いて説明すると、外部磁場 H が $H_1=1000$ Oe、 $H_2=500$ Oe、 $H_3=150$ Oe、 $H_4=100$ Oeの如く弱い外部磁場を印加し、次いで断熱消磁した場合、両図中の円Aの近傍では、完全に平行ではないがスピンの強磁性の如く揃う(A)。一方、両図中の円Bの近傍では、 $H_4=30$ Oeのように極めて弱い外部磁場中や消磁状態では、平行配列に揃ったスピンのあたかも常磁性の如くバラバラになり(B)、スピングラス性を呈する。

このスピングラス性を利用することとすれば、アモルファス磁気作動物質は、従来の融化物に対して必要とした数テスラ～10テスラの如き強磁場を不要とし、数千分の一のように極めて弱い磁

場は比較的多く含めることができる。

なお、各成分の組合わせ例を示せば、次の通りである：

(1) Feと、Zr、Hf、Sc、La及びYのうちの1種または2種以上の元素との合金。

(2) Feと、Zr、Hf、Sc、La及びYのうちの1種または2種以上の元素と、C、B、Si及びAlのうちの1種または2種以上の元素との合金。

また、Fe基アモルファス合金の磁気転移点 T_m は組成依存性を有しており、その一例を第3図～第7図に示す(各アモルファス化元素の含有量は原子%である)。これらの例に示す如く、本発明においては、種々のアモルファス化元素を3元、4元などの合金系とすることにより、磁気転移点 T_m は殆どの温度領域を磁気作動温度としてカバーすることができる。したがって、複数の組成の異なるアモルファス合金を1つのユニットに組み込むことができ、その際、組成を連続的に変化させることにより、磁気転移点 T_m も連続的

場内でいとも容易に強磁性物質の如くスピンを揃えることができる。

(実施例)

溶融法によりFe₈₀...Hf₂₀アモルファス合金リボンを作製し、各々50、250、1000 Oeの外部磁場を印加し、磁化の温度依存性曲線を調べたところ、第8図に示すとうりの結果を得た。そこで1000 Oeを印加し、消磁することを80回繰り返したところ、30 Kから10 Kまでの磁気冷却が可能となった。

同じくFe₈₀...Zr₂₀アモルファス合金のリボンを作製し、その磁化の温度依存性を各々50、100、200、500、1000 Oeのもとで測定した結果を第9図に示す。

(発明の効果)

以上詳述したところから明らかなように、本発明は、磁気モーメントが大きく、かつ、スピングラス性を顕現し得るFe基アモルファス合金で、しかも弱磁場下での断熱消磁により磁気作動させるものであるから、(1) その組成をFe側に任意

に選ぶことが容易であり、磁気転移点の設定も任意にでき、例えば、冷凍作業物質として1つのユニットに組み込む際に組成を連続的に変化させると、磁気転移点も連続的に変化させることができるので、極めて効率がよくなる。(2) アモルファス化元素の種類及び量も多種類の中から任意に選ぶことができる。(3) 金属であるために熱伝導が高く、例えば、磁気冷凍の場合には、その冷凍サイクルを速くすることができ、速やかに冷凍効果が現われる。(4) スピングラスの性質を示すために極めて弱い磁場中で飽和させることができるので、強磁場が不要である。(5) Fe基アモルファス合金であるために安価で機械的性質が優れており、取扱いが容易で、希土類金属を主体とする合金よりも酸化に対する安定性がよく、しかも衝撃やサイクル運動にも強い等々、極めて顕著なる効果を奏するので、既述の大型プラントをはじめとするあらゆる分野への適用が期待できる。

4 図面の簡単な説明

第1図(A)、(B)は各々、外部磁場による磁気

エントロピーの変化量 ΔS_m の温度依存性を示す説明図。

第2図は磁化温度依存性を示す説明図で、同図(A)及び(B)はスピンの配列状況を示す図。

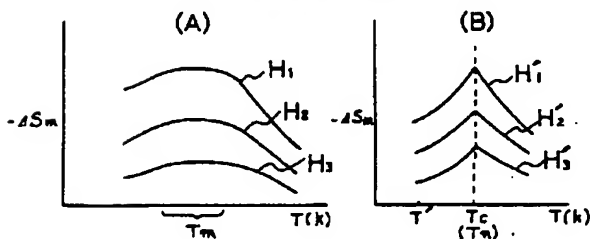
第3図乃至第7図は各々、磁気転移点 T_m の組成依存性を示す図。

第8図及び第9図は各々、異なる外部磁場による磁化の温度依存性を示す図である。

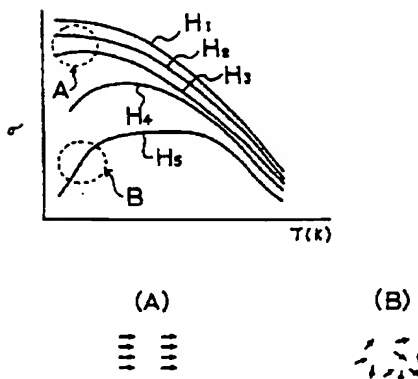
特許出願人 新技術開発事業団

代理人弁理士 中 村 尚

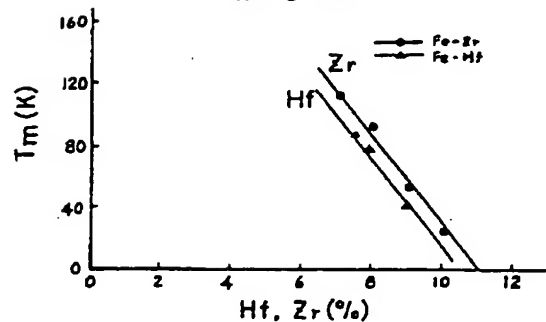
第 1 図



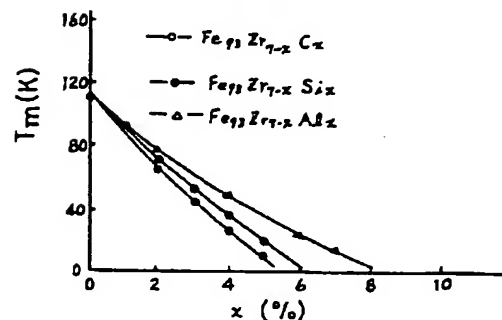
第 2 図



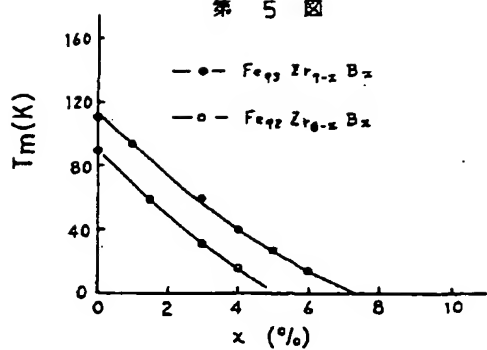
第 3 図



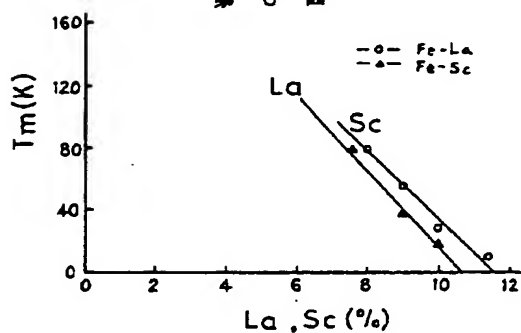
第 4 図



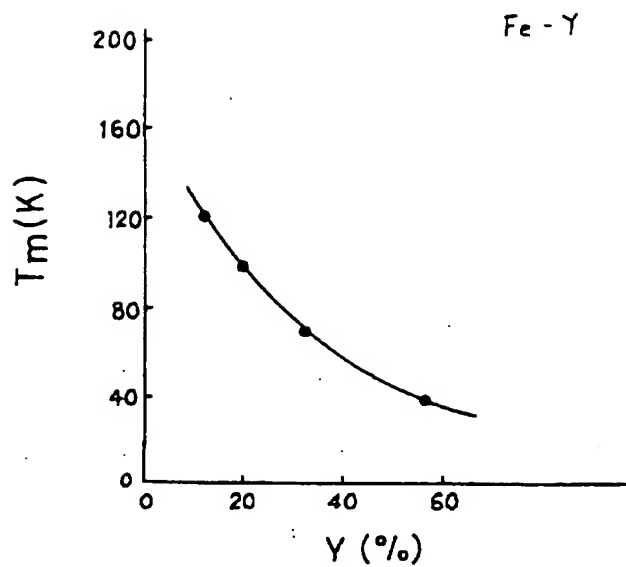
第 5 図



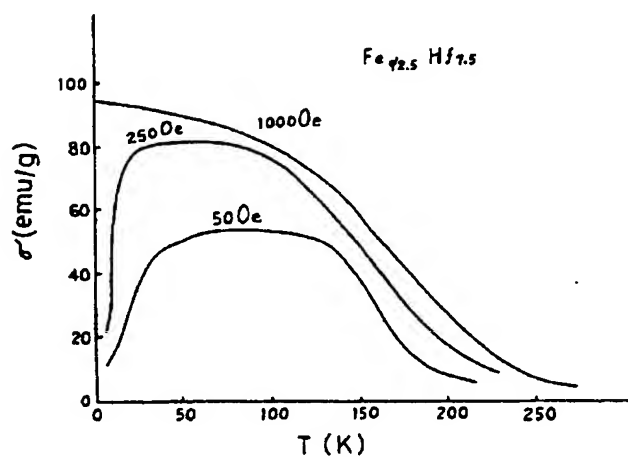
第 6 図



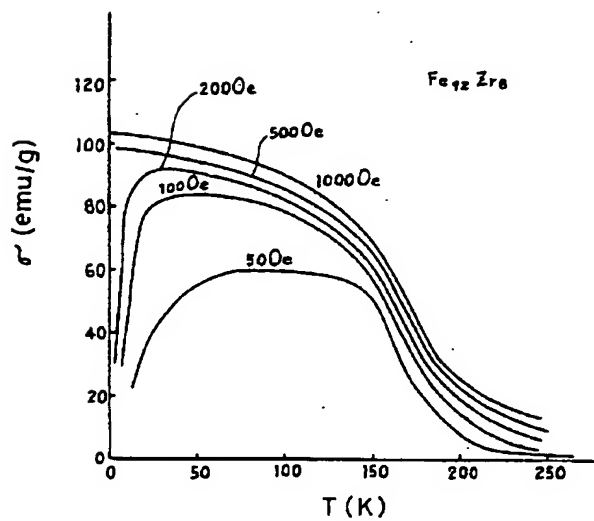
第 7 図



第 8 図



第 9 図



手続補正書(方式)

昭和60年6月15日

特許庁長官 志賀 学 殿

1 事件の表示

昭和60年特許願第21915号

2 発明の名称 アモルファス磁気作動物質

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区永田町二丁目5番2号

名称 新技術開発事業団

代表者 久良知章 様

4 代理人

住所 〒116東京都荒川区西日暮里5丁目35番5号

宮下ビル4階(Ⅱ)03(806)0174

氏名 弁理士 (8910) 中村 尚



5 補正命令の日付(発送日)

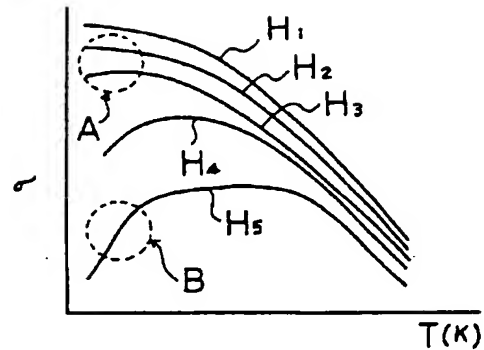
昭和60年5月28日

6 補正の対象 図面

7 補正の内容

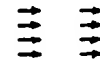
図番号を第2図、第2図(A)及び第2図(B)のよう
に正確に記載する。

第2図



第2図

(A)



第2図

(B)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.